

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-3149

⑫ Int.Cl.

G 03 G 9/08
C 07 C 39/387

識別記号

庁内整理番号

7381-2H
7311-4H

⑬ 公開 昭和61年(1986)1月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電子写真用トナー

⑮ 特願 昭59-122052

⑯ 出願 昭59(1984)6月15日

⑰ 発明者 進藤 成人 与野市上落合1039

⑱ 発明者 細井 啓臣 浦和市文藏1-10-20

⑲ 発明者 新本 昭樹 与野市上落合1090

⑳ 出願人 日本化薬株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号

㉑ 代理人 弁理士 竹田 和彦

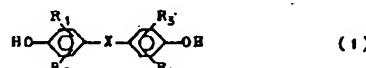
明細書

1. 発明の名称

電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

(1) 下記式(I)で表わされる化合物を含有することを特徴とする電子写真用トナー。



(式(I)中 R₁, R₂, R₃, R₄ は H, 脱素数 1 ~ 8 のアルキル, アリル又はハロゲンを, 又 X は -B-, -BO₂- 又は $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -C-X-C- \\ | \\ R_4 \end{array}$ (R₃, R₄ は H, 又は脱素数 1 ~ 8 のアルキルを表わす) を各々表わす)

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は電子写真用トナーに関する。

「従来の技術」

静電気を利用して、静電記録、静電印刷、静電写真等の画像形成プロセスは確実化並且、強化カド

ミウム、セレン等を A1, A2 等の基材上に塗布することによつて得られた感光体上に光信号によつて静電潜像を形成する過程とトナーと称される 1.0 ~ 5.0 μ IC 調製された着色微粒子をキャリヤー(鉄粉、ガラスピーブ、A1 粉、等)により接触帯電させ、該静電潜像に作用せしめ、顯像化させる過程から構成されている。このプロセスで用いられる現像用トナーは、静電潜像の極性とは反対の電荷が保持される必要がある。

一般にトナーと称される着色微粒子は、パインダー樹脂を主体に着色剤、荷電調節剤等から構成されており、この内キャリヤーとの摩擦着電による電荷の保持及びトナーの荷電特性を制御する働きを持つ荷電調節剤は、トナー成分中特に重要な成分である。荷電調節剤を使用せず、着色剤とパインダー樹脂のみによつて調出されたトナーでもキャリヤーとの摩擦によつて電荷を保持せしめることは可能であるが、その帶電性が劣るため、かぶり現象が起き、極めて劣つた画像しか得ることが出来ない。荷電性に加えトナーに要求される品質

特性として、経時安定性、携動性、定着性等に優れていることが要求されるが、これらはいずれも用いられる荷電制御剤によって大きく影響されるものである。

従来トナー用荷電制御剤としては、負荷電制御剤として2:1型含金錯塩染料（特公昭45-26478、同44-201531）フタロシアニン顔料（特開昭52-45951）、サリチル酸の金属錯体（特開昭53-122726）、芳香族ダイカルボン酸の金属錯体（特公昭59-7304）、正荷電制御剤としてニクロシン系顔料、各種4級アミン（静電気学会誌1980第4巻P-144）が知られているが、これらを制御剤として用いたトナーは、帯電性、経時安定性等トナーに要求される品質特性を十分に満足させるものではない。例えば負荷電制御剤として知られている2:1型含金錯塩染料を用いたトナーは、帯電量については実用レベルにあるものの基材に対する付着性が劣り、かつ耐湿性を十分に満足しない為に経時安定性が悪く、その結果、反復画像形

成能が劣る欠点をもつている。

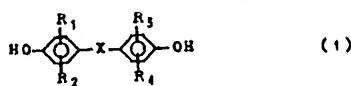
更に2:1型含金錯塩染料は、本質的にそれ自体、黒を中心とした色相を有している為に、極めて既定された色相のトナーにしか使用出来ない欠点がある。無色に近い負荷電制御剤として芳香族ダイカルボン酸の金属錯体が挙げられているが（特公昭59-7304）このものは完全な無色とはなり得ない点や、帶電量が2:1型含金錯塩染料に比べて劣る欠点がある。更にこれらはいずれも重金属を含んだ化合物であることから環境汚染の危険がある。又従来のトナーを用いてえた画像は合成樹脂及びそのシート又はフィルム等と接触するとそれらに含有される可塑剤によつて画像が亂れて白場汚染を起こすという欠点をもつている。

「発明が解決しようとする問題点」

無色で適用範囲の広い荷電制御剤で、帯電性、経時安定性にすぐれ又えられた画像の白場汚染性が良好なトナーの開発が望まれている。又環境汚染防止の観点から重金属を含まない荷電制御剤が望ましい。

「問題点を解決する為の手段」

本発明者らは前記したような希望を満たすトナーを開発すべく誠意努力した結果式(1)



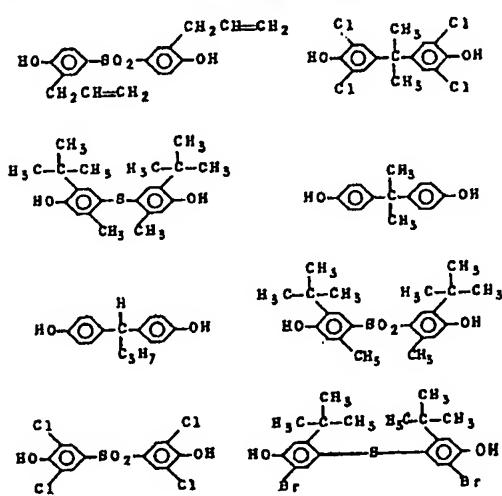
(式(1)中 R₁, R₂, R₃, R₄ は H、炭素数 1~6 のアルキル、アリル又はハロゲンを、又 X は -B-, -BO₂- 又は $\text{C}(\text{R}_3, \text{R}_4)$ (R₃, R₄ は H 又は炭素数 1~6 のアルキルを表わす) を各々表わす)

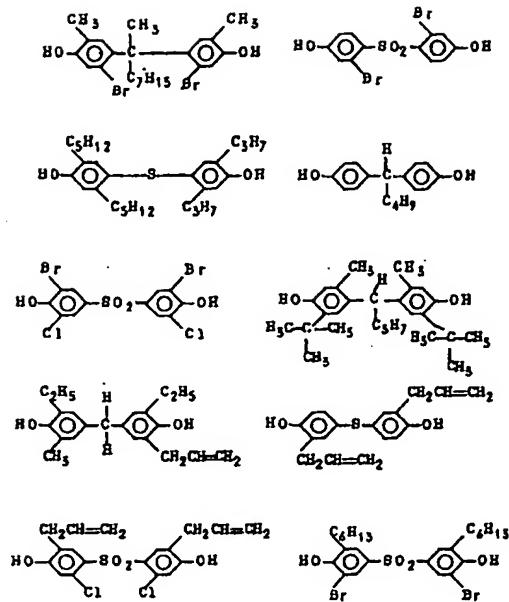
で表わされる化合物をトナーに含有せしめるとトナーの帯電性、経時安定性、白場汚染性が大幅に改善されることを見出し本発明を完成させた。

式(1)の化合物は荷電制御剤として働き、このものはバイオマー樹脂との相溶性が良好でありトナーに含有せしめた場合トナーの比帶電量が高くかつ耐湿性に基づく経時安定性にすぐれるので、反復画像形成能が非常にすぐれている。又式(1)の化合物は無色であることから、着色剤の併用に

より、トナーの色相を任意に変えることが出来る。さらには2:1型含金錯塩染料等の含金属化合物は環境汚染の危険性を含んでいるのに對し式(1)の化合物は重金属を含まず環境汚染のおそれがほとんどないことも大きな特徴である。

本発明で用いられる式(1)の化合物の具体的な例としては、次のようなものが挙げられる。





式(1)の化合物を用いトナーを製造する方法としては、着色用、バインダー樹脂、式(1)の化合物を加熱ニードル、二本ロール等の加熱混合処理可能な装置により溶融下、混練し、冷却固化したも

のを、ジェットミル、ボールミル等の粉碎機により $1\sim50\mu$ の粒径に粉碎することにより得る方法と、着色剤、バインダー樹脂を式(1)の化合物と一緒に溶媒に溶解し、攪拌処理後、水中へ再沈殿せしめ、ろ過、乾燥後、ボールミルなどの粉碎機により $1\sim50\mu$ の粒径に粉碎することによつて得る方法がある。バインダー樹脂としては、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ステレン-メタアクリレート共重合体、エポキシ樹脂、ポリエスチル樹脂等が、又着色剤としては、例えば Kayaset Yellow E-L2R (日本化成製、C.I. Pigment Yellow 142), Kayaset Red A-O (同、C.I. Solvent Red 179), Kayaset Blue PR (同、C.I. Solvent Blue 105), C.I. Disperse Yellow 114, カーボンブラック等が用いられる。

式(1)の化合物の使用量はバインダー100重量部に対して $0.5\sim3.0$ 重量部好ましくは $0.5\sim1.0$ 重量部である。

なおトナーには成形速度の如き流動剤、防粘油の如きかぶり防止剤、金属セツケン等を必要に応じ

て加えてもよい。

「発明の効果」

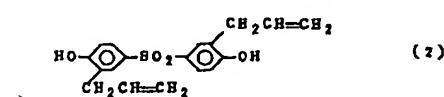
式(1)の化合物は無色であることから、トナーに要求される色相に合せて、任意の色相の染料を選定することが可能であり、かつ、染料の本来の色相を何ら阻害するところがない。荷電制御剤として重要な特性である帶電性について公知のサリデル成の金属錯体のような無色系制御剤のそれがブローオフ測定器による測定で $4.0\sim5.0\mu\text{c}/g$ であるのに對し、式(1)の化合物を含有したトナーは同じく $9.0\sim10.0\mu\text{c}/g$ と $2:1$ 型金属錯体染料($7.0\sim8.0\mu\text{c}/g$)以上水準にあり極めて鮮明な画像を得ることが出来る。又式(1)の化合物を含有したトナーは耐湿性が従来の制御剤を用いたトナーに比べ優れている為、反復画像形成能が極めて良好であることが特徴である。更に式(1)の化合物は重金属を含有していないので環境汚染のおそれも小さくえられた画像の白場汚染性が良好である。

「実施例」

以下実施例により本発明を具体的に説明する。
実施例中「部」は特に限定しない限り重量部を表わす。

実施例1

{スチレン-アクリル酸ナトリウム共重合物(バインダー)	100部
式(2)で表わされる化合物	5部
カーボンブラック(着色剤)	5部

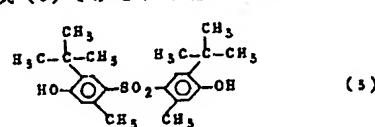


を二本ロールにて溶融混合法し冷却後ハンマーミルにて粗粉碎し、ついで分級装置のついたジェットミルにて $1\sim10\mu$ に粉碎、分级してトナーを得た。得られたトナーを約 200 mesh の鉄粉キャリアと $5:1:5$ (トナー:鉄粉キャリア)の重量比で混合し、ブローオフ装置によりこのトナーの初期比帶電量及び 100 °C 温度中に1週間放置したものの比帶電量を測定したところ、各 $\sim2.4\mu\text{c}/g$ 、 $\sim2.4\mu\text{c}/g$ であった。

特開昭61-3149(4)

更に、前記のキャリヤーとトナーを混合したもの用いて混合直後と100多枚度中に1週間放置したあとで、複写機(RICOH RT-5050 製リコー製)にて5000枚コピーしたところ、混合直後と1週間放置後のトナーとでは、コピー1枚目及び5000枚目の間にまったく差のない汚染性に優れた鮮明な画像が得られた。

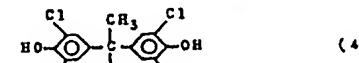
実施例2

ステレンオリゴマー樹脂	100部
Kayaset Yellow E-L2R (C.I. PIG. Y-142 日本化薬製)	2部
硬化チタン(タイペーク A-100 石原産業製)	0.5部
式(3)で示される化合物	3部
	(3)

を加熱ニードルにて溶融混合し、冷却後ハンマー ミルにて粗粉砕し次いで分級装置のついたジエクト、ミルにて5~10μに粉砕。分級しトナーを得た。得られたトナーについて実施例(1)と同様

にキャリヤーと混合したあとプローオフ装置にて100多枚度中1週間放置後の比帶電量を測定したところそれぞれ-2.6μc/g,-2.4μc/gであった。又実施例(1)と同様に、この現像用トナーを用いてコピーしたところ着色剤のKayasetをYellow E-L2R 本来の色相である鮮明な黄色の画像が得られ、式(3)の化合物が着色剤本来の色相を何ら阻害しないことが認められた。更に5000枚の連続複写でも複写画像の品位低下がなく、優れた画像のコピーがえられた。

実施例3

ステレーンアクリル酸エチルエスチル共重合物	100部
カーボンブラック	10部
式(4)で示される化合物	5部
	(4)

を1000部のアセトンに溶解(カーボンブラックは分散状態)させ、常温にて2時間搅拌する。次いでこの混合液を10000部の水中へ、攪拌下

滴下し、沸騰乾燥することにより粗粒子のトナーを得る。このものを更にボールミルにて20時間粉砕し5~10μの大きさに分級し、トナーを得た。本トナーを用いて実施例1と同様にして現像用トナーを調製し複写機(FUJI XEROX 3500)により5000枚コピーを行い5,000枚目のコピーについて汚染性テスト^{*}を実施したところ下記の結果を得た。

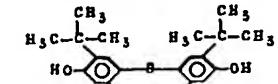
	汚染性テスト
実施例3のトナー	4~5級

(注) 汚染性テスト: JIS L-0823に基づき、学振型摩擦試験機にて5,000枚目のベタ画像上を軟質塩化ビニル白色シート(ボリ塩化ビニル樹脂50部、ジオクタルフタリート45部、硬化チタン5部で構成されたもの)で100回摩擦する。摩擦後の塩化ビニルシートの汚染度をJIS汚染用グレースケールにて判定した。判定値は1~5級の5段階表示で数値が大きいほど汚染が少

ないことを意味する。

表から明らかなように式(4)を用いたトナーは汚染性が良好であり(5000枚目)又1枚目と5000枚目のコピーを比較しても連続複写における品位の低下は認められず画像の鮮明なコピーがえられた。

実施例4

エポキシ樹脂	200部
Kayaset Blue PR (C.I. Sol. B-105 日本化薬製)	5部
硬化チタン(タイペーク R-820 石原産業製)	0.5部
式(5)で示される化合物	
	(5)

をまずボールミルにて混合粉砕し、次いで加熱ニードルにて溶融混練し、冷却固化後、分級装置のついたジエクトミルにて粉砕分級し5~10μのトナーを得た。

実施例(1)と同様の処理をしてえた現像用トナ

—の100多湿度中、1週間放置前後の比荷電量を測定したところ、それぞれ—19.0 μc/g、
—19.0 μc/gであった。

更にこの現像用トナーを用いて実施例1と同様に複写を行ったところ着色剤であるKeyes Blue PR本来の色相を有した鮮明な、階調の高い画像を得た。又500枚複写したときの初めと終りのコピー画像に品位差はまったく認められなかつた。

実施例5～11

表1の構造式の欄に示される化合物及び着色剤を用いて実施例1と同様にして現像用トナーを調製し比荷電量を測定し、又複写してえられた画像の汚染性テストを実施した。その結果を表1に示した。

いずれの化合物を用いたトナーも比荷電量の変化が小さく即ち経時安定性がよくえられた画像の汚染性が非常にすぐれていた。

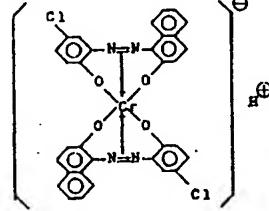
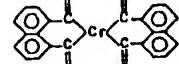
尚、表(1)中比荷電量(μc/g)は100多湿度中、1週間放置前(A)及び後(B)の測定値である。又汚染性テストは実施例3と同様に実施した時の

測定値を表わす。

表 (1)

実施例	構造式	着色剤	トナーの色相	比荷電量		汚染性テスト(級)
				A	B	
5		カーボンブラック	黒色	-17.0	-16.5	4-5
6		酸化チタン C.I. PIG. Y-147	黄色	-20.0	-20.0	4-5
7		酸化チタン C.I. PIG. R-144	赤色	-21.5	-20.0	4-5
8		酸化チタン C.I. PIG. B-15	青色	-18.5	-18.5	4-5
9		カーボンブラック	黒色	-19.0	-18.0	4-5
10		酸化チタン C.I. DIS. Y-114	灰色	-17.0	-17.2	4-5
11		カーボンブラック	黒色	-18.6	-17.8	4-5

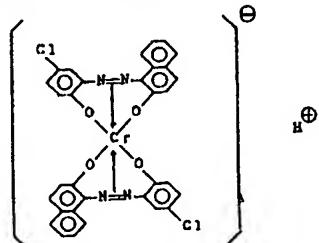
表(1)の続々

	構造式	着色剤	トナーの色相	比荷電量		汚染性テスト(級)
				A	B	
比較例1		カーボンブラック	黒色	-19.0	-2.0	1-2
比較例2		酸化チタン G.L.PIO. Y-142	鐵汚染 黄色	-6.4	-5.0	4

比較例1

実施例1における式(2)で示される化合物の代わりに下記構造式の2:1 Cr錯体染料を用いて実施例1と同様の処理をして現像用トナーを調製した。このものの比荷電量及びそれを用いて得られた画像の汚染性テストの結果は前表(1)の如くであつた。又この現像用トナーを用いて実施例1

と同様に5000枚コピーしたところ1枚目の画像濃度に比べ5000枚目はかぶり現象が起き、鮮明さに欠けたものであり、連続複写での品位の低下が認められた。

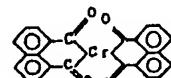


(特開昭52-45931に記載の化合物)

比較例2

実施例2における(3)式で示される化合物の代わりに下記構造式で表わされるダイカルボン酸の金属錯体を用いて実施例2と同様に処理して現像用トナーを調製した。この現像用トナーを用いて実施例1と同様にコピーをしたところ滋味の強い汚染の黄色の画像が得られた。実施例2の画像に比べると、明らかに画像濃度が低く、鮮明さに欠

けるものであつた。なおこの現像用トナーの比荷電量及びえられた画像の汚染性テストの結果は前表(1)の如くである。



(特公昭59-7384の実施例1)

以上の比較試験から式(1)の化合物を含有したトナーは比荷電性が大きくかつその絶対安定性が良好であるという2つの特性を兼ねそなえているという点で公知のトナーに優っていることが明らかである。又画像の汚染性が小さいという点でも本発明のトナーは公知のトナーよりすぐれていることがわかる。

特許出願人 日本化算株式会社